

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09B 67/22, D06P 3/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/35927 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Oktober 1997 (02.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01204 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 1997 (10.03.97) (30) Prioritätsdaten: 196 11 870.0 26. März 1996 (26.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIESENFELDT, Matthias [DE/DE]; Kalmitring 6, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). DIX, Johannes, Peter [DE/DE]; Am Hängel 5, D-67273 Weisenheim (DE). PAULUS, Rudolf [DE/DE]; Wormser Strasse 28, D-67071 Ludwigshafen (DE). HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: STABLE DYE COMPOSITIONS (54) Bezeichnung: STABILE FARBMITTELZUSAMMENSETZUNGEN (57) Abstract Stable aqueous dye compositions containing at least one anionic colorant and at least one pigment and a polyanionic thickening agent. The dye compositions may be used to dye leather. (57) Zusammenfassung Stabile wäßrige Farbmittelzusammensetzungen, enthaltend mindestens einen anionischen Farbstoff sowie mindestens ein Pigment und ein polyanionisches Verdickungsmittel. Die Farbmittelzusammensetzungen können zum Färben von Leder verwendet werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Stabile Farbmittelzusammensetzungen

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind stabile wäßrige Farbmittelzusammensetzungen, enthaltend mindestens einen anionischen Farbstoff sowie mindestens ein Pigment und ein polyanionisches Verdickungsmittel.

10

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung dieser Farbmittelzusammensetzungen zum Färben von Leder sowie ein Verfahren zum Färben von Leder mit Hilfe der Farbmittelzusammensetzungen.

15

Wäßrige Farbmittelzusammensetzungen, z.B. Farbmittelflotten zur Lederfärbung, welche Pigmente und anionische Farbstoffe enthalten, sind seit langem bekannt. Üblicherweise werden diese Farbmittelflotten durch Mischung von festen oder flüssigen Pig-

20 ment- und Farbstoffzubereitungen mit Wasser unmittelbar vor der Lederfärbung hergestellt. Solche wäßrigen Farbmittelzusammensetzungen sind beispielsweise in EP-B1-0 377 409 und EP-A2-0 344 555 beschrieben.

25 Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß vor jeder Färbung ein zusätzlicher Mischvorgang erfolgen muß. Dieser Mischvorgang erfordert aufwendige Dosiereinrichtungen und birgt die Gefahr variierender Farbmittelzusammensetzungen und damit schlecht reproduzierbarer Färbeergebnisse. Um diese Probleme zu vermeiden, wurden

30 fertige wäßrige Mischungen aus Wasser, suspendierten Pigmenten und anionischen Farbstoffen hergestellt. Die Verwendung dieser Farbmittelzusammensetzungen wird jedoch dadurch erschwert, daß die wäßrigen Pigmentsuspensionen nicht lagerstabil sind. Die bekannten Farbmittelzusammensetzungen zeigen bei der Lagerung Sedi-

35 mentation oder neigen zu spontaner Kristallisation, was zu Schwierigkeiten bei der Farbmitteldosierung und zu ungleichmäßigen Färbeergebnissen führt.

Weiterhin sind Farbmittelzusammensetzungen bekannt, die durch

40 entsprechende Zusätze thixotropes Verhalten zeigen (beispielsweise Trupocor® Schwarz N flüssig, Hersteller Trumpler). Solche Zusammensetzungen sind zwar lagerstabil, sind jedoch schwer zu handhaben und führen z.B. zu Problemen in automatischen Dosieranlagen.

45

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, wäßrige Farbmittelzusammensetzungen zu finden, die diese Nachteile überwinden, eine gute Lagerstabilität aufweisen und eine unproblematische Handhabung und Dosierung ermöglichen.

5

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Farbmittelzusammensetzungen gefunden.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise

- 5-40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Farbstoffe,
- 2-30 Gew.-% eines oder mehrere Pigmente,
- 1-20 Gew.-% eines polyanionischen Verdickungsmittels und
- 15 50-92 Gew.-% Wasser oder überwiegend wäßriges Verdünnungsmittel,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge dieser vier Komponenten.

Besonders bevorzugt enthalten die Farbmittelzusammensetzungen

20

- 8-18 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe,
- 5-17 Gew.-% eines oder mehrere Pigmente,
- 3-15 Gew.-% eines polyanionischen Verdickungsmittels und
- 50-84 Gew.-% Wasser oder überwiegend wäßriges Verdünnungsmittel.

25

Ganz besonders bevorzugt sind Farbmittelzusammensetzungen, enthaltend

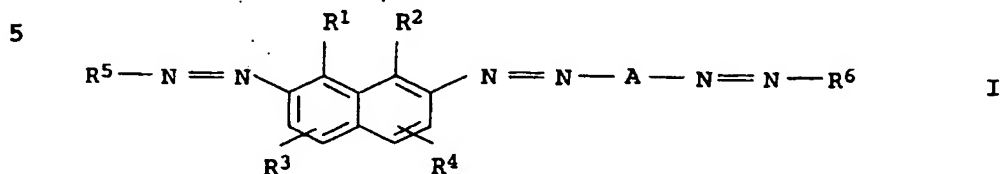
- 11-14 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe,
- 30 8-11 Gew.-% eines oder mehrere Pigmente,
- 4-10 Gew.-% eines polyanionischen Verdickungsmittels und
- 65-77 Gew.-% Wasser oder überwiegend wäßriges Verdünnungsmittel.

- Als Verdünnungsmittel enthalten die Farbmittelzusammensetzung im
- 35 allgemeinen Wasser, jedoch können auch andere, mit Wasser mischbare Lösungsmittel im Verdünnungsmittel enthalten sei. Als derartige Lösungsmittel kommen beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol oder Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Propylenglykol in Betracht.

40

- Als Farbstoffe kommen alle wasserlösliche Säurefarbstoffe in Betracht, beispielsweise die an sich bekannten mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthaltenden Azofarbstoffe, Metallphthalocyanine und Anthrachinone. Natürlich sind auch Metallkomplexe von
- 45 anionischen Azofarbstoffen von den Ansprüchen mit umfaßt.

Als anionische Farbstoffe enthalten die erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen vorzugsweise Säurefarbstoffe der allgemeinen Formel I



10

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2 Hydroxy, Amino oder Wasserstoff, wobei einer der Reste Hydroxy bedeutet,

15

R^3, R^4 Wasserstoff oder SO_3H , wobei einer der Reste SO_3H bedeutet,

R^5 ein substituierter oder unsubstituierter Phenyl- oder Naphthylrest,

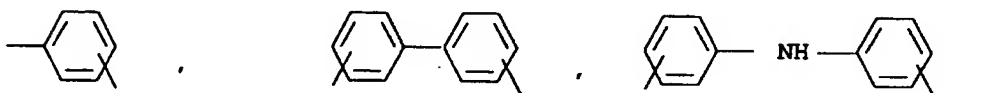
20

R^6 ein substituierter Phenyl- oder Naphthylrest, wobei mindestens ein Substituent eine Amino- oder Hydroxygruppe ist und

25

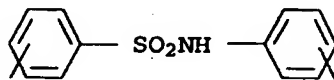
A ein Rest

30



35

oder



wobei die aromatischen Ringe substituiert sein können, z.B. durch Sulfo-, C_1 - C_4 -Alkyl- und/oder C_1 - C_4 -Alkoxygruppen.

40

R^1 und R^2 sind bevorzugt Hydroxy oder Amino, besonders bevorzugt ist R^1 Amino und R^2 Hydroxy.

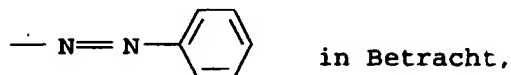
R^3 und R^4 sind bevorzugt SO_3H -Reste, die vorzugsweise in o-Position zur Diazogruppe stehen.

45

Als Reste R^5 kommen z.B. substituierte Naphthyl- oder Phenylreste in Betracht, vorzugsweise substituierte Phenylreste. Die aromatischen Ringsysteme können einfach oder mehrfach, z.B. 1- bis 3-fach substituiert sein. Als Substituenten kommen beispielsweise

5 Nitro, Cyano, Halogen wie Chlor oder Brom, SO_3H , Hydroxy, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino oder -Dialkylamino, N-Morpholino, Anilino, Toluidino oder C_1 - C_4 -Alkyl in Betracht, wobei die Nitrogruppe bevorzugt ist. Ein besonders bevorzugter Rest R^5 ist p-Nitrophenyl. Weiterhin kommt als Substituent für die Phenyl- oder Naphthylreste R^5

10 ein Rest der Formel

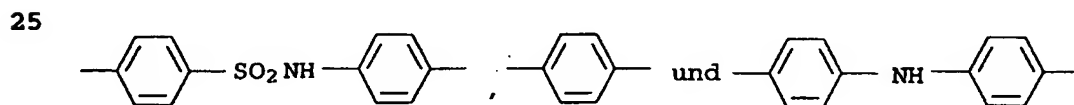


15 der substituiert sein kann, z.B. mit Hydroxy, Amino, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Sulfo oder Toluidino.

Als Substituenten für die substituierten Phenyl- oder Naphthylreste R^6 kommen die für die entsprechenden Substituenten von R^5

20 genannten Reste in Betracht. Bevorzugt ist neben Amino- und Hydroxygruppen auch der N-Morpholinorest und die SO_3H -Gruppe.

Bevorzugte Brückenglieder A sind

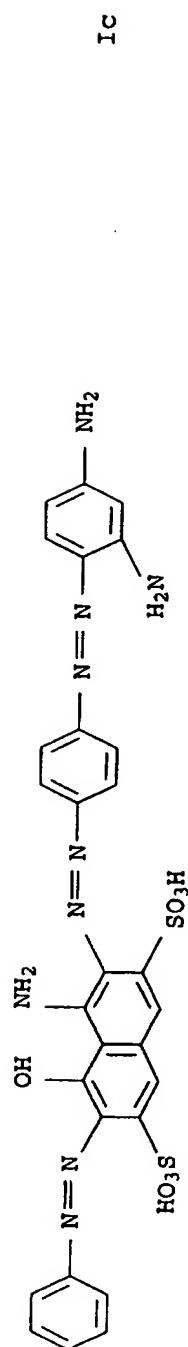
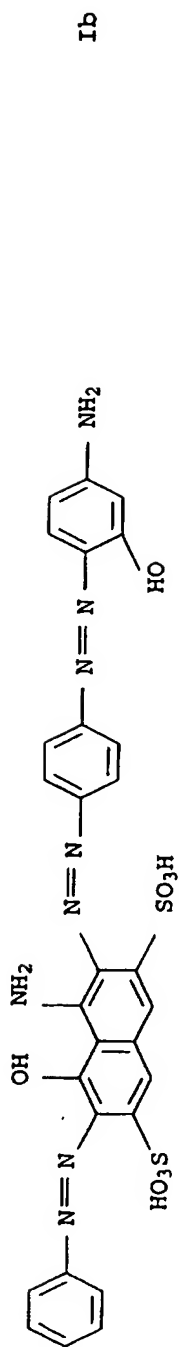
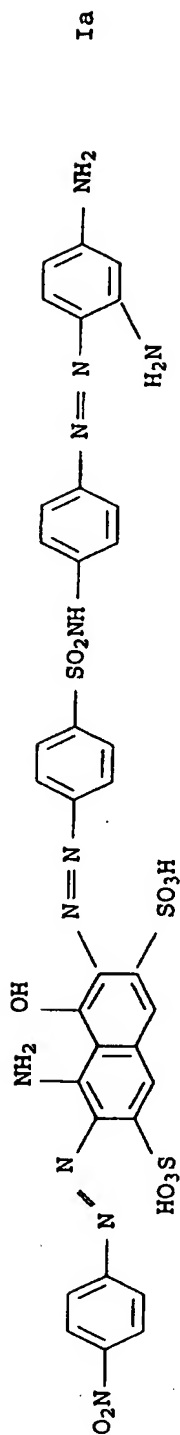


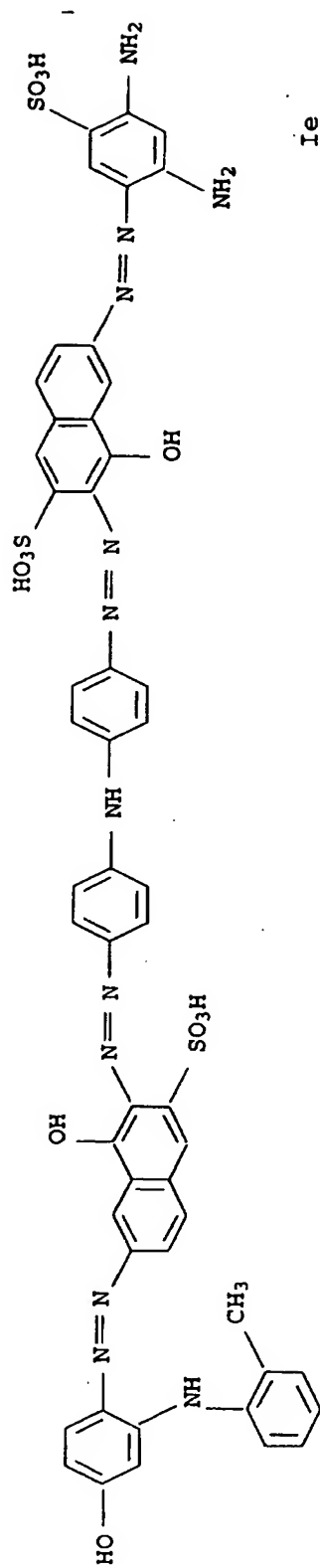
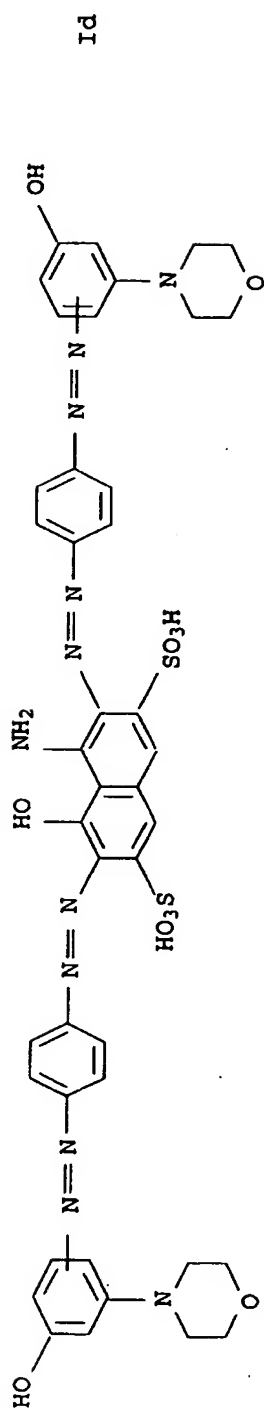
30 wobei diese Gruppen, wenn sie substituiert sind, bevorzugt einen oder mehrere Hydroxyreste tragen. Bevorzugt sind die Phenylringe der Brückenglieder unsubstituiert.

Als C_1 - C_4 -Alkyl- bzw. -Alkoxy substituenten kommen generell Methyl,

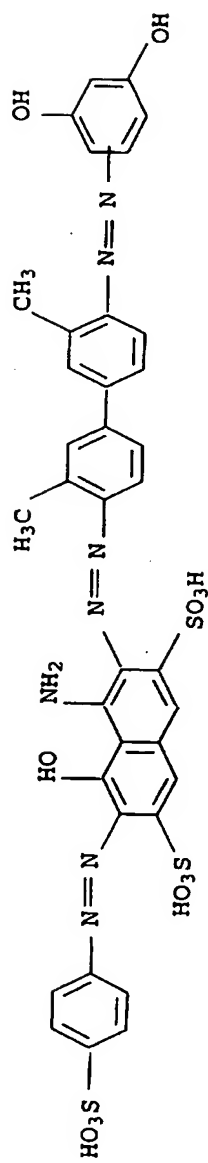
35 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl bzw. die entsprechende Alkoxyreste in Betracht.

Besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel I sind

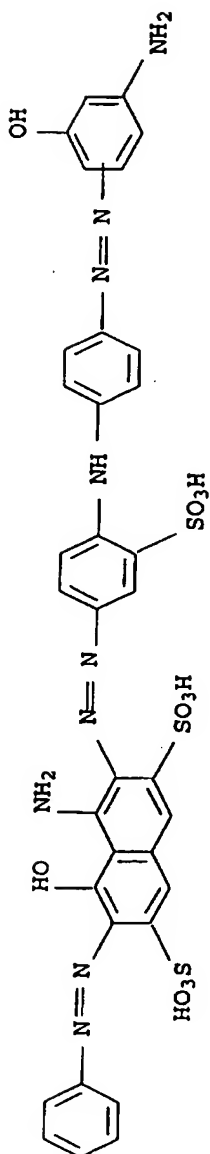




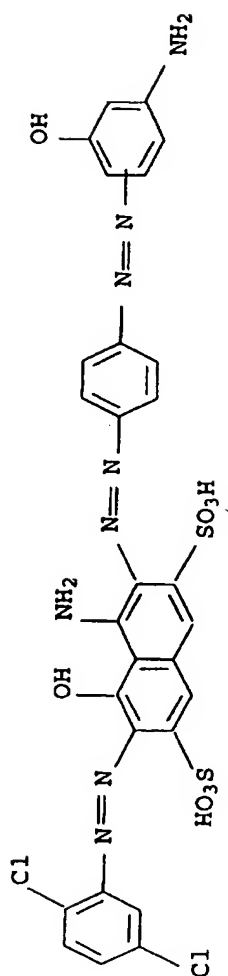
If



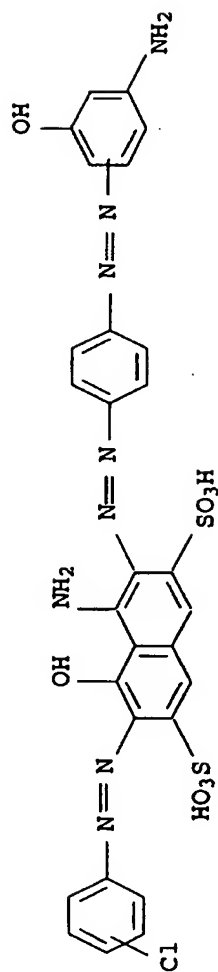
Ig



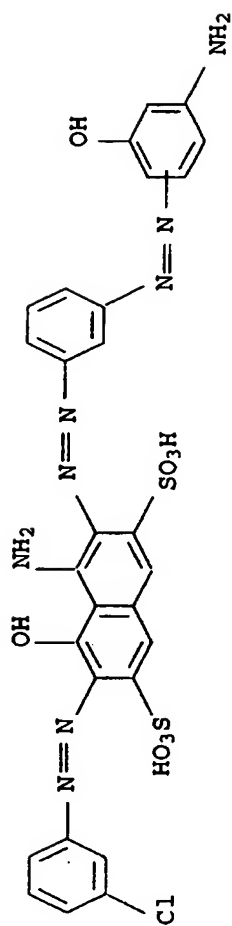
Ih



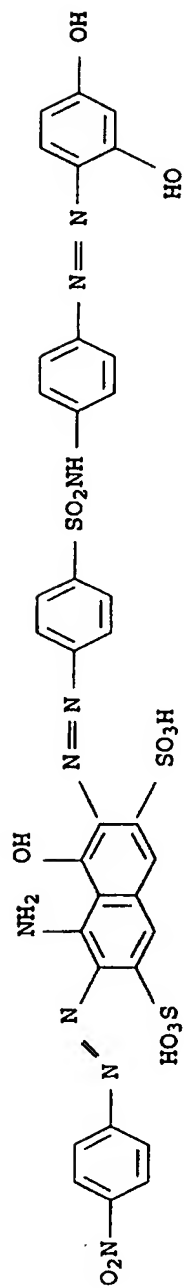
Ii



Ik



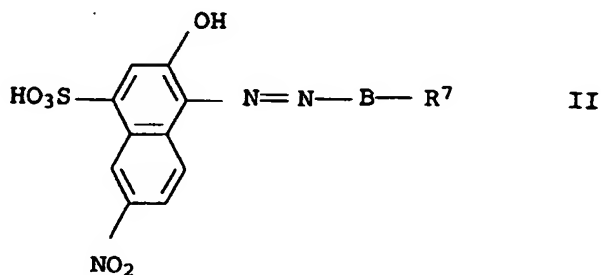
Il



Neben den Farbstoffen der Formel I kommen als Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen Säurefarbstoffe der Formel II

5

10



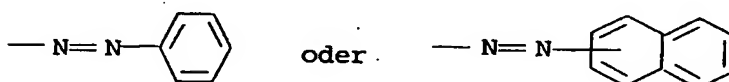
15 oder davon abgeleitete Metallkomplexe in Betracht, wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

B ein substituierter Phenylen- oder Naphthylenrest, wobei ein Substituent eine Hydroxygruppe in o-Stellung zur Diazogruppe ist und

20

R⁷ Wasserstoff oder ein Rest

25



30

der substituiert sein kann, z.B. mit Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen wie z.B. Chlor.

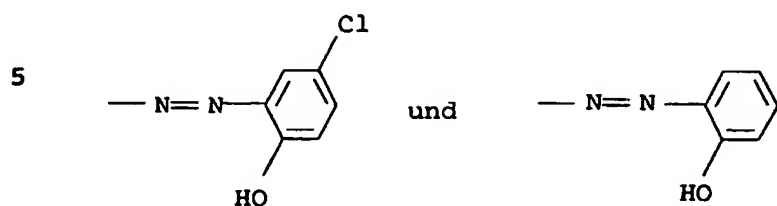
Als Reste B kommen verschiedene substituierte Phenylen- oder Naphthylenreste in Betracht. Die Substituenten können aus der Gruppe der als Substituenten der Phenyl- oder Naphthylreste R⁵ genannten Reste stammen. Bevorzugt ist, neben der Hydroxygruppe in o-Stellung zur Diazogruppe eine weitere p-ständige Hydroxygruppe sowie die N-Acetylaminogruppe.

40 Als C₁-C₄-Alkylsubstituenten der Phenyldiazo- und Naphthyldiazo-este R⁷ kommen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl in Betracht. Die C₁-C₄-Alkoxy-substituenten sowie die C₁-C₄-Alkylamino und Di-C₁-C₄-Alkylamino-substituenten können die gleichen Alkylreste enthalten.

45

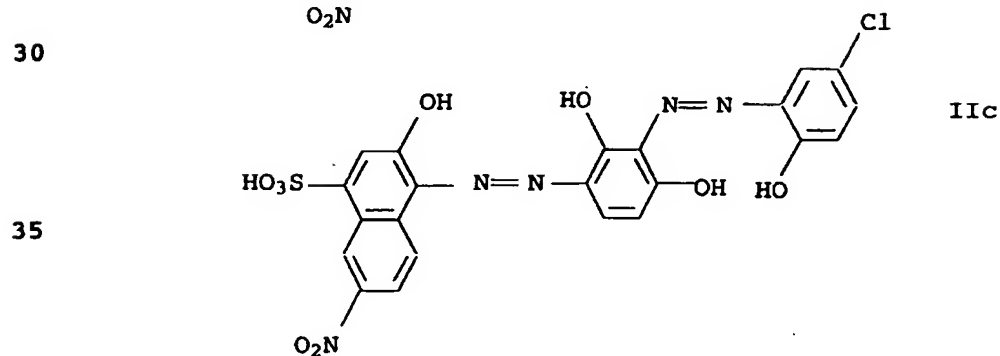
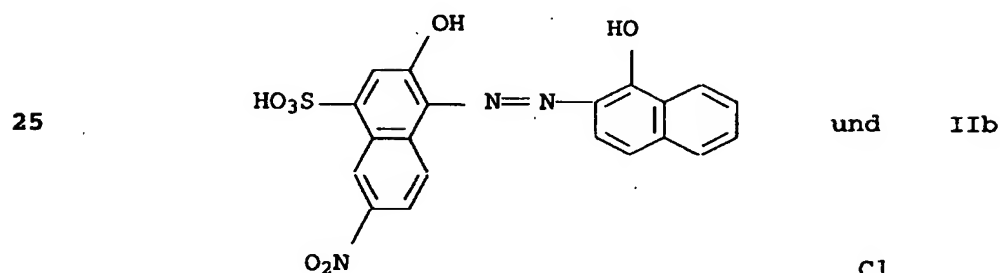
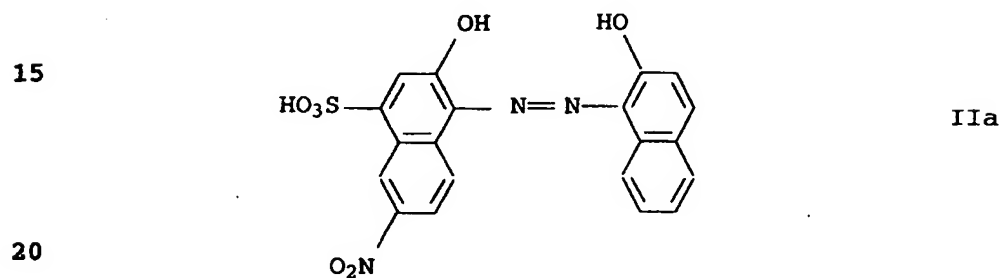
10

Bevorzugte Reste R⁷ sind Wasserstoff,



10

Besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel II sind



45

Bevorzugt werden von den Farbstoffen der Formel II Metallkomplexe, insbesondere Chromkomplexe, eingesetzt.

45

Farbstoffe der Formeln I und II sind allgemein bekannt, z.B. aus J.F. Feeman in Venkatařaman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VIII, S. 37 ff, Academic Press 1978, oder sind in an sich bekannter Weise herstellbar.

5

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise Farbstoffe und Pigmente jeweils gleicher Farbe, wobei Brauntöne und Schwarz, insbesondere Schwarz bevorzugt sind.

- 10 Als Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen enthalten sein können, kommen sowohl anorganische wie auch organische Pigmente in Betracht.

Anorganische Pigmente, die im erfindungsgemäßen Verfahren als

- 15 Farbmittel dienen, sind für schwarze Farbmittelzusammensetzungen bevorzugt Ruße und für braune bevorzugt Eisenoxide.

Organische Pigmente, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Farbmittel dienen, sind beispielsweise solche aus der Klasse der

- 20 Monoazopigmente (z.B. Produkte, die sich von Acetessigarylid-derivaten oder von β -Naphtholderivaten ableiten), verlackte Monoazofarbstoffe, wie verlackte β -Oxynapthoesäurefarbstoffe, Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthra-
- 25 chinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder verlackte basische Farbstoffe, wie verlackte Triarylmethanfarbstoffe.
- 30 Beispielfhaft seien die anorganischen Pigmente Pigment Yellow 42 (C.I. 77 492), Pigment White 6 (C.I. 77 891), Pigment Blue 27 (C.I. 77 510), Pigment Blue 29 (C.I. 77 007), oder Pigment Black 7 (C.I. 77 266) sowie die organischen Pigmente Pigment Yellow 1 (C.I. 11 680), Pigment Yellow 3 (C.I. 11 710), Pigment
- 35 Yellow 16 (C.I. 20 040), Pigment Yellow 17 (C.I. 21 705, Pigment Yellow 42 (C.I. 77 492), Pigment Yellow 74 (C.I. 11 741), Pigment Yellow 83 (C.I. 21 108), Pigment Yellow 106, Pigment Yellow 108 (C.I. 68 240), Pigment Yellow 113, Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 185, Pig-
- 40 ment Orange 5 (C.I. 12 075), Pigment Orange 13 (C.I. 21 110), Pigment Orange 34 (C.I. 21 115), Pigment Orange 36 (C.I. 11 780), Pigment Orange 43 (C.I. 71 105), Pigment Orange 67, Pigment Red 3 (C.I. 12 120), Pigment Red 48:1 (C.I. 15 865:1), Pigment Red 48:4 (15 865:4), Pigment Red 101 (C.I. 77 491), Pigment Red 112
- 45 (C.I. 12 370), Pigment Red 122 (C.I. 73 915), Pigment Red 123 (C.I. 71 145), Pigment Red 146 (C.I. 12 485), Pigment Red 169 (C.I. 45 160:2), Pigment Red 170, Pigment Violett 19

(C.I. 46 500), Pigment Violett 23 (C.I. 51 319), Pigment Violett 27 (C.I. 42 555:3), Pigment Blue 1 (C.I. 42 595:2), Pigment Blue 15:1 (C.I. 74 160), Pigment Blue 15:3 (C.I. 74 160), Pigment Blue 61 (C.I. 42 765:1), Pigment Green 7 (C.I. 74 260), Pigment Green 8 (C.I. 10 008) oder Pigment Green 36 (C.I. 74 265) genannt.

- Als weitere wesentliche Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen ein polyanionisches Verdickungsmittel. Unter polyanionischem Verdickungsmittel soll dabei ein wasserlösliches Polymeres verstanden werden, welches bei neutralem oder alkalischem pH-Wert negativ geladene Gruppen trägt und in diesem geladenen Zustand die Verdickung wäßriger Lösungen und Suspensionen bewirkt. Als Verdickungsmittel kommen ionische Derivate verschiedener Polymerer wie Cellulose, z.B. Carboxymethylcellulose oder Polymere oder Copolymere der Acrylsäure und Methacrylsäure in Betracht. Auch Polymere oder Copolymere mit Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen können als Verdickungsmittel dienen. Weiterhin können durch Kombination verschiedener Verdickungsmittel die Eigenschaften der Farbmittelzusammensetzungen gezielt beeinflußt werden. Bevorzugte Verdickungsmittel sind wäßrige Dispersionen von Copolymeren aus Ethylacrylat, Acrylsäure und Methacrylsäure, insbesondere in Form ihrer Ammoniumsalze. Diese Verdickungsmittel zeigen ihr größtes Verdickungspotential bei pH-Werten über pH 7,5. Im ungeladenen Zustand, d.h. bei pH-Werten zwischen 2 und 3, zeigen die bevorzugten Verdickungsmittel dagegen eine niedrige Viskosität von ca. 1 bis 10 mPa·s (bei 23°C).
- Die Farbmittelzusammensetzung kann gewünschtenfalls auch weitere Zusätze enthalten. Neben Zusätzen, die üblicherweise in Farbmittelzusammensetzungen eingesetzt werden, sind besonders oxalkylierte Amine und oxalkylierte Alkohole geeignet.
- Unter oxalkylierten Aminen, die in den erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen enthalten sein können und die im allgemeinen mindestens 20 Kohlenstoffatome besitzen, sind sekundäre oder tertiäre Amine zu verstehen, die Kohlenwasserstoffreste aufweisen, die gesättigt oder ungesättigt sind, wobei mindestens einer dieser Reste durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist. Die Kohlenwasserstoffreste sind dabei geradkettig, verzweigt oder cyclisch und gegebenenfalls durch eine oder mehrere Iminogruppen unterbrochen und/oder durch ein oder mehrere, z.B. 1 bis 5 Hydroxygruppen substituiert.

Die Herstellung dieser oxalkylierten Amine sowie bevorzugte Strukturen sind in der deutschen Patentanmeldung DE-A-3818183 beschrieben. Die oxalkylierten Amine bewirken, besonders bei der Lederfärbung, eine bessere Durchfärbung. Die Konzentration der oxalkylierten Amine in den Farbmittelzusammensetzungen hängt von der späteren Verwendung ab. Zur Lederfärbung wird der Anteil bevorzugt so gewählt, daß die Amine in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Feuchtgewicht des zu färbenden Leders, eingesetzt werden.

Ein weiterer vorteilhafter Zusatz sind oxalkylierte Alkohole. Unter oxalkylierten Alkoholen, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen können, sind solche Alkohole zu verstehen, die einen Kohlenwasserstoffrest aufweisen, der gesättigt oder ungesättigt und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist. Der Kohlenwasserstoffrest ist dabei geradkettig, verzweigt oder cyclisch und gegebenenfalls durch Hydroxygruppen substituiert. Bezüglich der Herstellung und bevorzugter Strukturen wird wiederum auf DE-A-3818183 verwiesen.

Weiterhin ist es oft vorteilhaft, der Farbmittelzusammensetzung etwas Wasser zuzusetzen, um die gewünschte Konsistenz einzustellen.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzungen eignen sich besonders zum Färben von Baumwolle, Wolle, Polyamiden und Leder. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Farbmittelzusammensetzung zur Färbung von Leder.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Färbung von Leder wird vorteilhaft so ausgeführt, daß man das zu färbende Leder zunächst einer Vorbehandlung, z.B. einer Nachgerbung, Neutralisation und/oder Walke unterwirft.

Das solchermaßen vorbehandelte Leder wird dann mittels eines an sich bekannten Ausziehverfahrens unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Farbmittelzusammensetzung ausgefärbt: Beispielsweise färbt man das Leder in einer wäßrigen Lösung mit einem Flottenverhältnis von 1:1,5 bis 1:20, vorzugsweise 1:2 bis 1:10 und einer Temperatur von z.B. 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 60°C. Man verwendet je nach Art des zu färbenden Leders z.B. 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Leders, der jeweiligen Farbmittelzusammensetzung. Auch die Färbedauer hängt von der Art des zu färbenden Leders ab, beträgt aber im allgemeinen z.B. 20 bis 180 Minuten.

Dem Färbebad können gegebenenfalls vor, während oder nach der Färbung weitere allgemein übliche Zusätze, z.B. Netzmittel, Egalisiermittel, Farbvertiefungsmittel und/oder Fettungsmittel zugegeben werden. Besonders vorteilhaft ist die Anwesenheit der obengenannten oxalkylierten Amine und/oder Alkohole. Am Ende des Färbevorgangs kann vorteilhaft angesäuert werden, z.B. mit Ameisensäure. Nach kurzer Einwirkungszeit beendet man dann den Färbeprozess. Die Fertigstellung des gefärbten Leders erfolgt in an sich bekannter Weise.

10

Das erfindungsgemäße Färbeverfahren ist für alle Ledersorten, z.B. Narben- und Rauhleder, Chromleder, nachgegerbte Leder oder Velourleder von Ziege, Schaf, Rind und Schwein geeignet. Man erhält gleichmäßige tiefe, gut deckende Färbungen mit guten All-

15 gemein-Echtheiten.

Beispiel 1

75 g einer wäßrigen schwarzen Farbstoffmischung, enthaltend die Farbstoffe Ia und IIa (in einem Mischungsverhältnis Ia/IIa = 1 : 2) in einem Gehalt von zusammen 20 Gew.-% wurden mit 30 g einer Ruß-Pigmentdispersion (40 Gew.-% Ruß-Pigment) 10 min verrührt. Anschließend wurden langsam unter Rühren 5 ml eines Verdickungsmittels auf Basis einer wäßrigen Dispersion eines Copolymers aus Ethylacrylat, Acrylsäure und Methacrylsäure (Latekoll® D, Hersteller BASF AG, Ludwigshafen) zugegeben und 60 min verrührt. Dann wurde mit 4 ml Wasser die gewünschte Konsistenz eingestellt.

30 Die Farbmittelzusammensetzung wurde für 2 Monate bei 20°C gelagert. Dabei wurde keine Sedimentation bzw. Serumabscheidung beobachtet. Die Farbmittelzusammensetzung konnte ohne Probleme in einer automatischen Dosieranlage verwendet werden.

35 Ein Vergleichsversuch mit der gleichen Farbmittelzusammensetzung, jedoch ohne das Verdickungsmittel, ergab eine Mischung, die bereits nach zwei Tagen deutliche Sedimentation und Serumbildung zeigte.

40

45

In analoger Weise wurden die weiteren Farbmittelpräparationen hergestellt:

5	Beispiel	Farbstoff	Pigment	Farbton
	2	Farbstoff Ia, 30 gew.-%ig	Ruß-Pigment- dispersion	Schwarz
	3	Farbstoff IIa, 20 gew.-%ig	Ruß-Pigment- dispersion	Schwarz

10 Beispiel 4

70 g einer wäßrigen dunkelgrünen Farbstoffmischung, enthaltend Farbstoff II in einem Gehalt von 20 Gew.-% wurden mit 25 g einer Pigmentdispersion (50 Gew.-% Pigment) bestehend aus 90 Gew.-% C.I. Pigment Green 7 (74260) und 10 Gew.-% C.I. Pigment Blue (74160) (Feststoffzusammensetzung) 10 min verrührt. Anschließend wurde langsam unter Rühren 1 g eines Verdickungsmittels auf Basis einer wäßrigen Dispersion eines Copolymers aus Ethylacrylat, Acrylsäure und Methacrylsäure (Latekoll D, Hersteller BASF AG, Ludwigshafen) zugegeben und 60 min verrührt.

Die Farbmittelzusammensetzungen wurde für 1 Monat bei 20°C gelagert. Dabei wurde keine Sedimentation bzw. Serumabscheidung beobachtet. Die Farbmittelzusammensetzung konnte ohne Probleme in einer automatischen Dosieranlage verwendet werden.

30

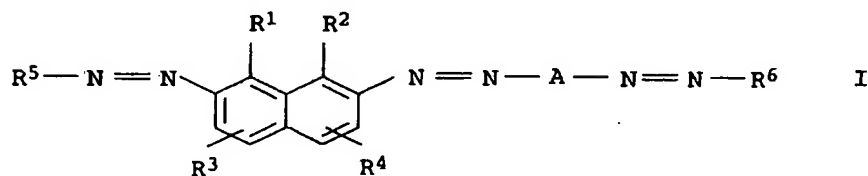
35

40

45

Patentansprüche

1. Stabile wäßrige Farbmittelzusammensetzungen, enthaltend mindestens einen anionischen Farbstoff sowie mindestens ein Pigment und ein polyanionisches Verdickungsmittel.
2. Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend
 - 5-40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Farbstoffe,
 - 2-30 Gew.-% eines oder mehrerer Pigmente,
 - 1-20 Gew.-% eines polyanionischen Verdickungsmittels und
 - 50-92 Gew.-% Wasser oder überwiegend wäßriges Verdünnungsmittel,
 jeweils bezogen auf die Gesamtmenge dieser vier Komponenten.
3. Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend als anionischen Farbstoff einen durch mindestens eine Sulfonsäuregruppe substituierten Farbstoff aus der Gruppe der Azofarbstoffe, der Metallphthalocyanine oder Anthrachinone.
4. Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, in denen ein Säurefarbstoff der allgemeinen Formel I



enthaltend ist, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- | | | |
|----|---------------------------------|---|
| 35 | R ¹ , R ² | Hydroxy, Amino oder Wasserstoff, wobei einer der Reste Hydroxy bedeutet, |
| | R ³ , R ⁴ | Wasserstoff oder SO ₃ H, wobei mindestens einer der Reste SO ₃ H bedeutet, |
| 40 | R ⁵ | ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl- oder Naphthylrest, |
| 45 | R ⁶ | ein substituiertes Phenyl- oder Naphthylrest, wobei mindestens ein Substituent eine Amino- oder Hydroxygruppe ist und |

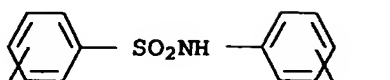
A ein Rest

5



oder

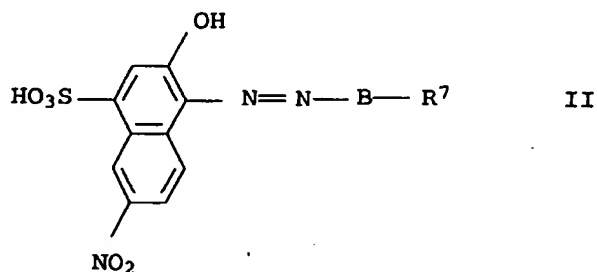
10



wobei die aromatischen Ringe substituiert sein können.

- 15 5. Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, in denen ein Säurefarbstoff der Formel II

20



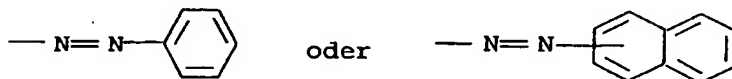
25

oder eines davon abgeleiteten Metallkomplexes enthalten ist, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 30 B ein substituiertes Phenylen- oder Naphthylenrest, wobei ein Substituent eine Hydroxygruppe in o-Stellung zur Diazogruppe ist und

R⁷ Wasserstoff oder ein Rest

35



40

der im aromatischen Ringsystem substituiert sein kann.

6. Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, wobei die Pigmente und Farbstoffe schwarz sind.

- 45 7. Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, in denen als Pigmente Rußpigmente enthalten sind.

8. Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, in denen als Pigmente ein oder mehrere Eisenoxide enthalten sind.
9. Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, in denen als polyanionisches Verdickungsmittel Acrylsäurepolymere oder
5 -copolymere enthalten sind.
10. Verwendung von Farbmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, zum Färben von Leder.
- 10 11. Verfahren zum Färben von Leder nach dem Ausziehverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Leder eine wäßrige Flotte enthaltend eine Farbmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 einwirken läßt.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PC1/EP 97/01204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B67/22 D06P3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 767 809 C (I.G.FARBENINDUSTRIE AG) 12 October 1953 see page 1, line 1 - page 2, line 10; examples ---	1,8
Y	NL 276 525 A (LA MAROQUINERIE NATIONALE SA.) 26 October 1964 see page 1, line 1 - line 4; example 4 ---	1-11
Y	EP 0 344 555 A (BASF AG) 6 December 1989 cited in the application see abstract see page 5, line 6 - line 10; examples ---	1-11
Y	EP 0 377 409 A (CIBA GEIGY AG) 11 July 1990 cited in the application see the whole document ---	1-11
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 1997

Date of mailing of the international search report

13.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 97/01204

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 086 354 A (BAYER AG) 24 August 1983 ---	1-11
A	EP 0 433 229 A (CIBA GEIGY AG) 19 June 1991 see abstract ---	1-11
A	EP 0 648 816 A (CIBA GEIGY AG) 19 April 1995 see abstract -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01204

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 767809 C		NONE	
NL 276525 A		NONE	
EP 0344555 A	06-12-89	DE 3818183 A CA 1335926 A DE 58905506 D ES 2042875 T JP 2019579 A KR 9615894 B US 4983185 A	07-12-89 20-06-95 14-10-93 16-12-93 23-01-90 23-11-96 08-01-91
EP 0377409 A	11-07-90	DE 58909090 D ES 2068915 T HR 940503 A HU 209331 B JP 2229282 A US 5007941 A	13-04-95 01-05-95 30-04-97 28-04-94 12-09-90 16-04-91
EP 0086354 A	24-08-83	DE 3203817 A AR 228813 A BR 8300541 A JP 1706217 C JP 3072107 B JP 58134156 A US 4510302 A	11-08-83 15-04-83 08-11-83 27-10-92 15-11-91 10-08-83 09-04-85
EP 0433229 A	19-06-91	DE 59004417 D ES 2049014 T JP 4241174 A US 5152801 A	10-03-94 01-04-94 28-08-92 06-10-92
EP 0648816 A	19-04-95	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PC1/EP 97/01204

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B67/22 D06P3/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 767 809 C (I.G.FARBENINDUSTRIE AG) 12.Oktober 1953 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 10; Beispiele	1,8
Y	--- NL 276 525 A (LA MAROQUINERIE NATIONALE SA.) 26.Oktober 1964 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 4; Beispiel 4	1-11
Y	--- EP 0 344 555 A (BASF AG) 6.Dezember 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Zeile 6 - Zeile 10; Beispiele	1-11
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipps oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4.August 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13.08.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Dauksch, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter- nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01204

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 377 409 A (CIBA GEIGY AG) 11.Juli 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-11
A	EP 0 086 354 A (BAYER AG) 24.August 1983 ---	1-11
A	EP 0 433 229 A (CIBA GEIGY AG) 19.Juni 1991 siehe Zusammenfassung ---	1-11
A	EP 0 648 816 A (CIBA GEIGY AG) 19.April 1995 siehe Zusammenfassung -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 767809 C		KEINE	
NL 276525 A		KEINE	
EP 0344555 A	06-12-89	DE 3818183 A	07-12-89
		CA 1335926 A	20-06-95
		DE 58905506 D	14-10-93
		ES 2042875 T	16-12-93
		JP 2019579 A	23-01-90
		KR 9615894 B	23-11-96
		US 4983185 A	08-01-91
EP 0377409 A	11-07-90	DE 58909090 D	13-04-95
		ES 2068915 T	01-05-95
		HR 940503 A	30-04-97
		HU 209331 B	28-04-94
		JP 2229282 A	12-09-90
		US 5007941 A	16-04-91
EP 0086354 A	24-08-83	DE 3203817 A	11-08-83
		AR 228813 A	15-04-83
		BR 8300541 A	08-11-83
		JP 1706217 C	27-10-92
		JP 3072107 B	15-11-91
		JP 58134156 A	10-08-83
		US 4510302 A	09-04-85
EP 0433229 A	19-06-91	DE 59004417 D	10-03-94
		ES 2049014 T	01-04-94
		JP 4241174 A	28-08-92
		US 5152801 A	06-10-92
EP 0648816 A	19-04-95	KEINE	